

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑩ DE 101 35 551 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 07 D 231/14

DE 101 35 551 A 1

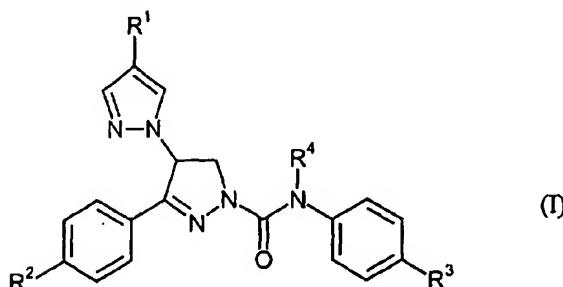
⑯ ⑯ Aktenzeichen: 101 35 551.3
⑯ ⑯ Anmeldetag: 20. 7. 2001
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 30. 1. 2003

⑯ Anmelder:
Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE

⑯ Erfinder:
Maurer, Fritz, Dr., 40789 Monheim, DE; Fuchs,
Rainer, Dr., 42113 Wuppertal, DE; Erdelen,
Christoph, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Reckmann,
Udo, Dr., 50823 Köln, DE; Turberg, Andreas, Dr.,
42781 Haan, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Pyrazolin-Derivate
⑯ Neue Pyrazolin-Derivate der Formel (I)



in welcher
R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung angegebenen
Bedeutungen haben,
mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und de-
ren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen sowie
neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstel-
lung.

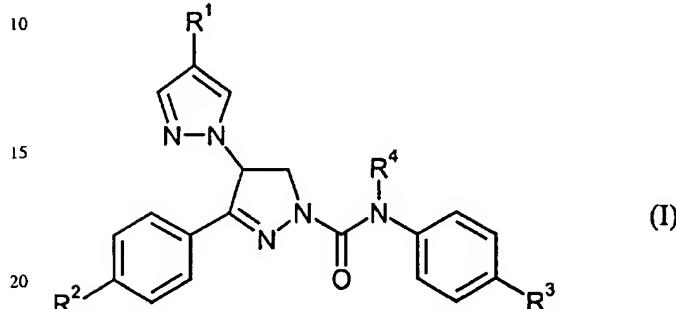
DE 101 35 551 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

5 [0002] Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte Pyrazoline insektizide und akarizide Eigenschaften aufweisen (vgl. z. B. DE-A 44 16 112, EP-A 0 679 644 oder EP-A 0 438 690). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Wirkstoffkonzentrationen und Aufwandmengen nicht immer ganz befriedigend.

[0003] Es wurden neue Pyrazolin-Derivate der Formel (I) gefunden,



in welcher

25 R¹ für Cyano, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Alkylaminocarbonyl oder Dialkylaminocarbonyl steht,

R² für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht,

R³ für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht und

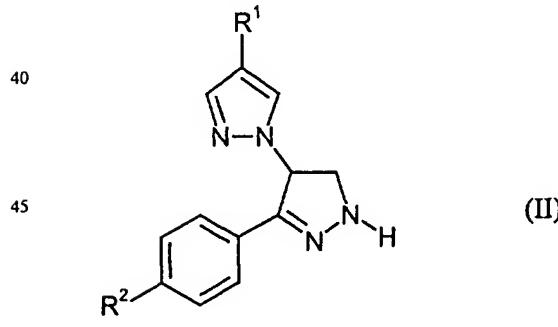
R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder Alkoxycarbonyl steht.

30 [0004] Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit der Art und Anzahl der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere, Regiosomere bzw. Konfigurationsisomere oder deren Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomere als auch die Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

[0005] Weiterhin wurde gefunden, dass man die Pyrazolin-Derivate der Formel (I) erhält, indem man

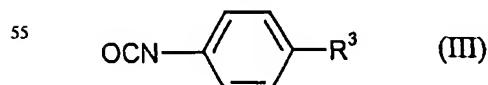
35

a) Pyrazoline der Formel (II)



in welcher

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Isocyanaten der Formel (III)



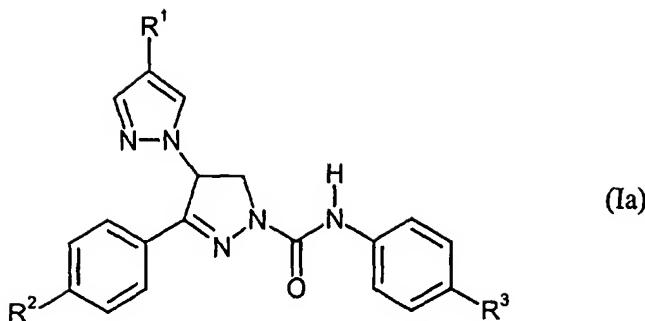
in welcher

60 R³ die oben angegebenen Bedeutungen hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt;

und

65

b) gegebenenfalls die so erhaltenen erfindungsgemäßen Pyrazolin-Derivate der Formel (Ia)



in welcher
R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Halogeniden der Formel (IV)

Hal¹-R⁴ (IV)

in welcher
R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen hat und
Hal¹ für Halogen steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

[0006] Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Pyrazolin-Derivate der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

[0007] Die erfindungsgemäßen Pyrazolin-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

[0008] Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

R¹ steht bevorzugt für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl oder Di-C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl.

R² steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Cyano.

R³ steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Cyano.

R⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl.

R¹ steht besonders bevorzugt für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, C₁-C₂-Alkylamino-carbonyl oder Di-C₁-C₂-Alkylamino-carbonyl.

R² steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Iod, Cyano; C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Alkylsulfonyl sowie für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkylthio oder C₁-C₂-Halogenalkyl-sulfonyl mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom.

R³ steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Iod, Cyano; sowie für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkylthio, C₁-C₂-Halogenalkylsulfonyl oder C₁-C₂-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom.

R⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy carbonyl.

[0009] Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

[0010] Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

[0011] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

[0012] In den oben und nachstehend aufgeführten Restedefinitionen sind Kohlenstoffreste, wie Alkyl – auch in Verbindung mit Heteroatomen wie Alkoxy – soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

[0013] Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol und 4-Chlorphenylisocyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

5

10

15

20

25

30

35

40

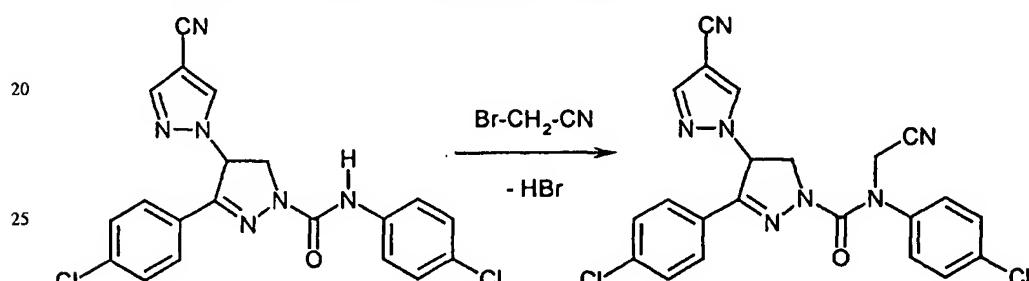
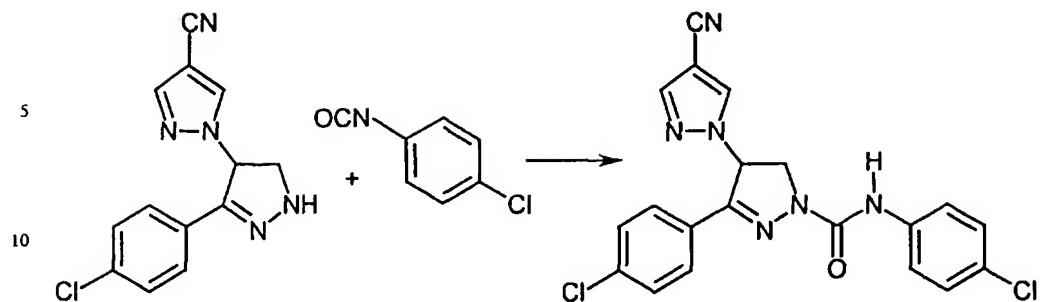
45

50

55

60

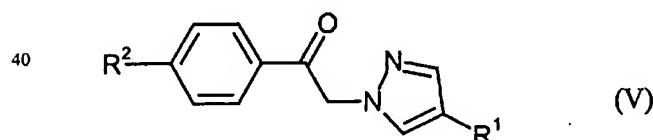
65



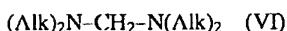
30 [0015] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Pyrazoline sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R¹ und R² bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden.

35 [0016] Die Pyrazoline der Formel (II) sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

c) substituierte Acetophenone der Formel (V)



45 in welcher R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, in einer ersten Stufe mit Bis-dialkylaminomethanen der Formel (VI)



55 in welcher Alk für C₁-C₄-Alkyl steht, in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Halogenkohlenwasserstoffen, wie z. B. Methylenchlorid oder Ethylenchlorid) bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C umgesetzt (vgl. z. B. EP-A 0 546 420) und die dabei entstehenden Dialkylaminoalkylketone der Formel (VII)



65 in welcher R¹, R² und Alk die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls isoliert und in einer zweiten Stufe mit Hydrazin(hydrat) in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Alkohole, wie z. B. Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und

80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 50°C umsetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

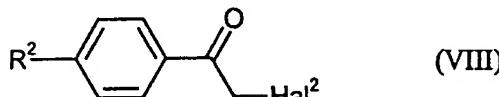
[0017] Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Isocyanate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht R³ bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden. 5

[0018] Die Isocyanate der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie und/oder können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden. 10

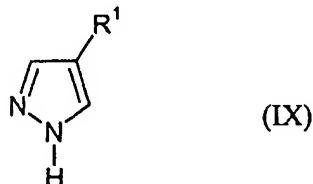
[0019] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Acetophenone sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R¹ und R² bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden. 15

[0020] Die substituierten Acetophenone der Formel (V) sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man 20

d) Halogenacetophenone der Formel (VIII)



in welcher R² die oben angegebenen Bedeutungen hat und Hal² für Halogen steht, mit Pyrazolen der Formel (IX) 25



in welcher R¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat, in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base (z. B. Kaliumcarbonat) und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (z. B. Acetonitril), bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C umsetzt (vgl. z. B. EP-A 0 438 690 und auch die Herstellungsbeispiele). 30

[0021] Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Bis-dialkylaminomethane sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel steht Alk bevorzugt für Methyl. 40

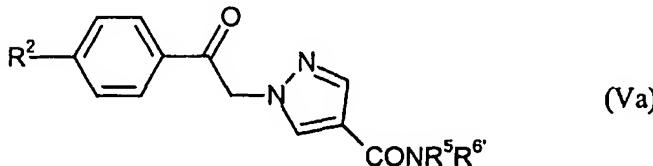
[0022] Bis-dialkylaminomethane der Formel (VI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie und/oder können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden. 45

[0023] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenacetophenone sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel steht R² bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden. Hal² steht bevorzugt für Chlor oder Brom. 50

[0024] Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Pyrazole sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel steht R¹ bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden. 55

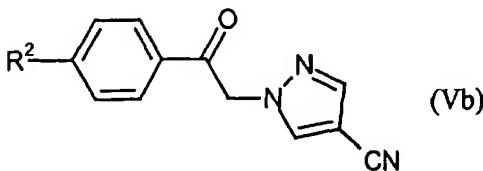
[0025] Die Halogenacetophenone der Formel (VIII) und die Pyrazole der Formel (IX) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie und/oder können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden. 55

[0026] Die substituierten Acetophenone der Formel (Va) 60

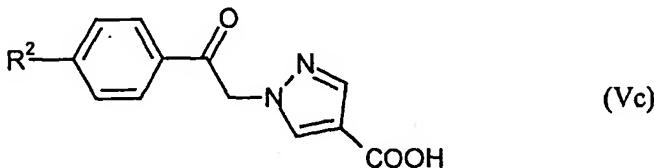


in welcher R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen, können auch erhalten werden, indem man 65

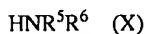
e) substituierte Acetophenone der Formel (Vb)



10 in welcher
 R^2 die oben angegebenen Bedeutungen hat,
 in einer ersten Stufe mit Mineralsäuren (wie vorzugsweise Salzsäure oder Schwefelsäure) in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels (vorzugsweise eines polaren Lösungsmittels, wie z. B. Wasser oder Essigsäure) bei Temperaturen zwischen 50°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C umsetzt, wobei die Mineralsäure im Überschuss eingesetzt wird; und die dabei entstehenden substituierten Acetophenone der Formel (Vc)



25 in welcher
 R^2 die oben angegebenen Bedeutungen hat,
 isoliert und in einer zweiten Stufe zunächst mit Thionylchlorid und anschließend mit Ammoniak oder einem Amin der Formel (X)



35 in welcher
 R^5 und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (z. B. Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran) bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C umsetzt, wobei der Ammoniak bzw. das Amin im Überschuss eingesetzt wird, welche hier auch die Funktion einer Base besitzen (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

[0027] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Acetophenone sind durch die Formel (Vb) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^2 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden.

[0028] Die substituierten Acetophenone der Formel (Vb) sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen und können nach Verfahren (d) erhalten werden.

[0029] Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Amine sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^5 und R^6 unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 - C_2 -Alkyl.

[0030] Die Aminc der Formel (X) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

[0031] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^4 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden. Hal^1 steht bevorzugt für Chlor oder Brom.

[0032] Die Halogenide der Formel (IV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Methyl-tert.-butylether, Methyl-tert.-amylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise auch unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren kommen dabei insbesondere tertiäre organische Amine, wie beispielsweise Triethylamin in Frage.

[0035] Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 80°C.

DE 101 35 551 A 1

[0036] Das erfundungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten. 5

[0037] Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens (a) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in ange-nähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden eingesetzten Komponenten in einem kleineren Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele). 10

[0038] Das erfundungsgemäße Verfahren (b) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchge-führt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vor-zugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylchlorid, Ethylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Di-glykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methylethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid. 15

[0039] Als Basen können bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens (b) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrid; Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid; Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate oder -hydro-gencarbonate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -hydrogencarbonat oder Calciumcarbonat; Alkalimetallacetate, wie Natrium- oder Kaliumacetat, Alkalimetallalkoholate, wie Natrium- oder Kaliumtert.-butylat; ferner basische Stick-stoffverbindungen, wie Trimethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methylpyridin, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO). 20

[0040] Die Reaktionstemperaturen können beim erfundungsgemäßen Verfahren (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwi-schen 20°C und 80°C. 25

[0041] Das erfundungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten. 30

[0042] Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens (b) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in ange-nähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, das Halogenid und die Base im Überschuss zu ver-wenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele). 35

[0043] Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämp-fung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflan-zenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:
Aus der Ordnung der Isopoda z. B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.
Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. Blaniulus guttulatus.
Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp. 40
Aus der Ordnung der Symphyla z. B. Scutigerella immaculata.
Aus der Ordnung der Thysanura z. B. Lepisma saccharina.
Aus der Ordnung der Collembola z. B. Onychiurus armatus.
Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melano-plus spp., Schistocerca gregaria. 45
Aus der Ordnung der Blattaria z. B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.
Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. Forficula auricularia.
Aus der Ordnung der Isoptera z. B. Reticulitermes spp.
Aus der Ordnung der Phthiraptera z. B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp. 50
Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.
Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.
Aus der Ordnung der Homoptera z. B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phyl-loxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Fuscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp. 55
Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Ma-mestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpcapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Py-rausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambigua, Homona magnanima, Tor-trix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae. 60
Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaeton cochleariae, Diabrotica spp., Psyl-liodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus 65

spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lycus* spp., *Meligethes aeneus*, *Pinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

5 Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella fit*, *Phorbia* spp.,
10 *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus olcae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp.
Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.
Aus der Klasse der Arachnida z. B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp.,
15 *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp.,
Hyalomma spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcopites* spp., *Tarsonomus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp.
[0044] Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z. B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp.
[0045] Die erfundungsgemäßen Stoffe lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie z. B. gegen die Larven des Gurkenkäfers (*Diabrotica balteata*), die Raupen des Baumwollkapselwurms (*Heliothis virescens*), die Larven des Meerrettichkäfers (*Phaedon cochleariae*), die Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) sowie Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua* und *Spodoptera frugiperda*) einsetzen.
[0046] Die erfundungsgemäßen Stoffe zeigen darüber hinaus auch eine sehr gute Wirkungsdauer, wie z. B. gegen die Raupen des Baumwollkapselwurms (*Heliothis virescens*) oder die Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*).
20 25 [0047] Die erfundungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.
[0048] Erfundungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.
[0049] Die erfundungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z. B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.
40 45 [0050] Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubermittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.
[0051] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.
50 55 [0052] Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylcetylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.
[0053] Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieseläure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Birns, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage:
z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einwertshydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfatflauren und Methylcellulose.
60 65 [0054] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrig, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können

mineralische und vegetabile Öle sein.

[0055] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

[0056] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%. 5

[0057] Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z. B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. 10

[0058] Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide

[0059] Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacyl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazon, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cypoconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofuanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyridithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Farnoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fubericidazol, Furalaxyd, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclo, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Irinocladin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprodicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaliedione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferinzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyd, Metconazol, Methasulfocarb, Meflufenoxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethylthiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Paclbutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxyrim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozon (PCNB), Quinoxyfen, Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine, Tebuconazol, Teclofalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyfen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimenol, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram sowie Dagger G, OK-8705, 50 OK-8801, α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[(4-(trifluormethyl)-phenyl)-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon, (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid, 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim, 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion, 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion, 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol, 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl-1H-imidazol, 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol, 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol, 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid, 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat, 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid, 65

2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 2-[[6-Deoxy-4- \bar{O} -(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyri-
 5 midin-5-carbonitril,
 2-Aminobutan,
 2-Brom-2-(bromomethyl)-pentandinitril,
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
 10 2-Phenylphenol(OPP),
 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 3-[2-(4-Chlorophenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 15 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 8-Hydroxychinolinsulfat,
 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 bis-(1-Methylcethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
 20 cis-1-(4-Chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 cis-4-[3-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
 Ethyl-[(4-chlorophenyl)-azo]-cyanoacetat,
 Kaliumhydrogencarbonat,
 Methanethiol-Natriumsalz,
 25 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 30 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-isoxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
 35 N-[2,2,2-Trichlor-1-(chloracetyl)-amino]-ethyl-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propynoxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin-Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
 40 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
 4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorophenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide

45 [0060] Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbon-
 säure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide/Akarizide/Nematizide

50 [0061] Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Al-
 phamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beau-
 veria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Btacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanom-
 thrin, Biopermethrin, Bistifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathios, Butocarboxim, Butylpy-
 ridaben,
 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr,
 Chlорfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-
 Resmethrin, Cispermethrin, Clopythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cyclopene, Cyclopro-
 thrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,
 60 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenithuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,
 Eflusilanate, Emanectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopsthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethopro-
 phos, Etofenprox, Etoxazolc, Etrimes,
 65 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropothrin, Fen-
 pyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucyclouron, Flucythrinate,
 Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethylan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,
 Granuloseviren

DE 101 35 551 A 1

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, Kernpolyederviren	
Lambda-cyhalothrin, Lufenuron	5
Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,	
Naled, Nitopyram, Nithiazine, Novaluron	10
Omclothoat, Oxamyl, Oxydemethon M	
Paccilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pyretrazine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos,	10
Ribavirin	
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinate, Tebusenozide, Tebusenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Thetacypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiaproline, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii	15
YI 5302	20
Zeta-cypermethrin, Zolaprofos	
(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat	25
(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat	
1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin	
2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol	
2-(Acetylxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion	
2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]amino]-carbonyl]-benzamid	30
2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]amino]-carbonyl]-benzamid 3-Methylphenyl-propylcarbamat	
4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol	
4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon	
4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon	
4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon	
Bacillus thuringiensis strain EG-2348	35
Benzosäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid	
Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester	
[3-((6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid	
Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd	
Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat	40
N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin	
N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1 H-pyrazol-1-carboxamid	
N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin	
N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid	
N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid	45
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat	
N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid	
3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyl)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yl)-oxy]-propoxy]-benzol	
[0062] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.	50
[0063] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.	
[0064] Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.	55
[0065] Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.	
[0066] Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.	60
[0067] Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.	65
[0068] Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die so-	

wohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

[0069] Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

[0070] Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thurinensis* (z. B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z. B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorarten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z. B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z. B. Mais), StarLink® (z. B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), NucoIn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizidtolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorarten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z. B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z. B. Raps), IMT® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z. B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z. B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

[0071] Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

[0072] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z. B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Plitirus* spp., *Solenopotes* spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z. B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z. B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philopomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp.

Aus der Ordnung der Siphonapterida z. B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.

Aus der Ordnung der Blattaria z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp.

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z. B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp.

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acarida (Astigmata) z. B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornit-*

DE 101 35 551 A 1

hocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

[0073] Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z. B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z. B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z. B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) verhindert werden, so dass durch den Einsatz der erfundungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

5

[0074] Die Anwendung der erfundungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u. a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halstern, Markierungsvorrichtungen usw.

10

[0075] Bei der Anwendung für Vich, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

15

[0076] Außerdem wurde gefunden, dass die erfundungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

20

[0077] Beispieldhaft und vorzugsweise – ohne jedoch zu limitieren – seien die folgenden Insekten genannt: Käfer wie Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosus, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptinus pecticornis, Dendrobiumpertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linalcaris, Lyctus pubescens, Trogoxylon acuale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptocnemis spec. Apate monachus, Bostrychus capucinus, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

25

Hautflügler wie Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

30

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

[0078] Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

35

[0079] Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

[0080] Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfundungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

40

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmäste, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

[0081] Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulat, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

45

[0082] Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

[0083] Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfundungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

50

[0084] Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

55

[0085] Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

[0086] Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

60

[0087] Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

65

[0088] In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit ei-

DE 101 35 551 A 1

nem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

[0089] Die organischen schwerflüchtigen ölichen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organischchemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

[0090] Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

[0091] Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunsthärze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z. B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Silikonharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunsthärzes verwendet.

[0092] Das als Bindemittel verwendete Kunsthärz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

[0093] Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

[0094] Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30% des Bindemittels (bezogen auf 100% des eingesetzten Bindemittels).

[0095] Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Diocetyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

[0096] Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z. B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

[0097] Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organischchemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

[0098] Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z. B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

[0099] Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

[0100] Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0101] Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofm, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxiconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

[0102] Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

[0103] Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Leptamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

[0104] Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenfußkrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

[0105] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

[0106] Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z. B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinn-chlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdän-

disulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitatan, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethylthiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethylthiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

5

[0107] Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

[0108] Als Kombinationspartner für die erfundungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise: Algizide wie 2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triaxin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn; Fungizide wie Benzol[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamat, Tolyfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

10

Molluskizide wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb; oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Teftabutylidannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

15

[0109] Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfundungsgemäßen Wirkstoffe der erfundungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

20

[0110] Die erfundungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten des weiteren die üblichen Bestandteile wie z. B. in Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

[0111] Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfundungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

[0112] Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Harzharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

25

[0113] Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfundungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

30

[0114] Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u. ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

35

Aus der Ordnung der Scorpionidea z. B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z. B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia spp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodoros moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagooides pteronissimus, Dermatophagooides farinae.

40

Aus der Ordnung der Aranace z. B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z. B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

45

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp.

50

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. Geophilus spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z. B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z. B. Blatta orientalis, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Pan-chlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginea, Supella longipalpa.

55

Aus der Ordnung der Saltatoria z. B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z. B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z. B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

60

Aus der Ordnung der Diptera z. B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysotoma pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tinea bisselliella.

65

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

DE 101 35 551 A 1

Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z. B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

5 [0115] Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamat, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

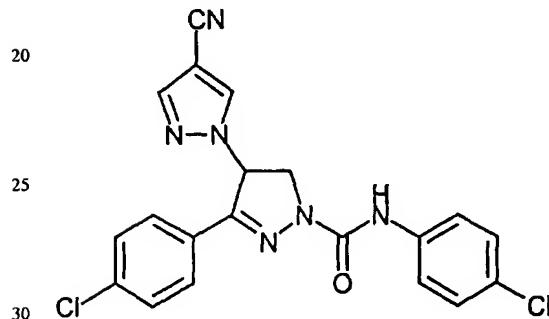
10 [0116] Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z. B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Fogger, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulat oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

[0117] Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

15

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

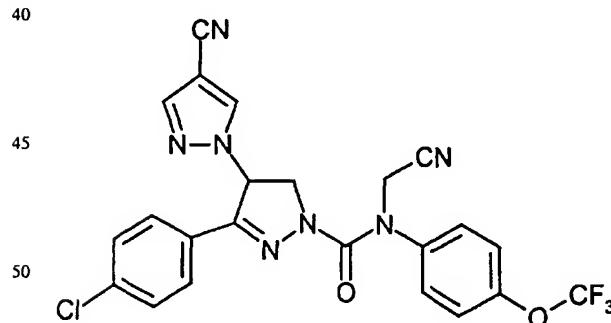


[0118] Zu einer Mischung aus 1,1 g (4,1 mMol) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol (Bsp. II-1), 0,1 ml Triethylamin und 80 ml Methyl-tert.-butylether gibt man bei 70°C 0,63 g (4,1 mMol) 4-Chlorphenyli-

35 sycyanat. Man röhrt das Gemisch 15 Minuten bei 70°C nach und lässt es dann langsam auf Raumtemperatur abkühlen.

[0119] Man erhält 1,4 g (80% der Theorie) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-4-chloranilid mit dem logP (pH2) = 3,64.

Beispiel 2



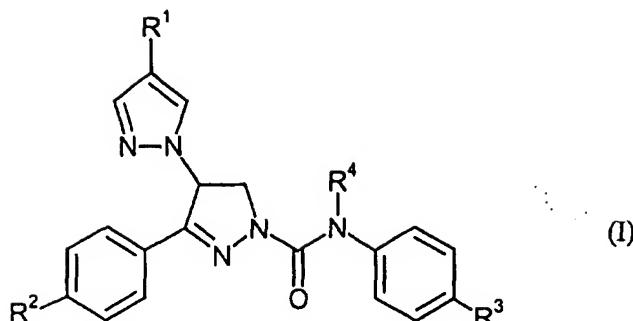
[0120] Zu einer Suspension von 0,2 g (5 mMol) Natriumhydrid (60%ig in Mineralöl) in 20 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 0°C 2,4 g 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-4-trifluormethoxyanilid (5 mMol) und dann 1,2 g (10 mMol) Bromacetonitril. Das Gemisch wird 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt und dann im Vakuum eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit 50 ml Wasser und extrahiert das Reaktionsprodukt mit Essigsäureethylether. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand reinigt man durch präparative HPLC.

55 [0121] Man erhält 0,15 g (6% der Theorie) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-(N-cyanmethyl)-trifluormethoxyanilid mit dem logP (pH2) = 3,68.

[0122] Analog den Beispielen 1 und 2 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Verbindungen der Formel (I) erhalten:

65

Tabelle 1

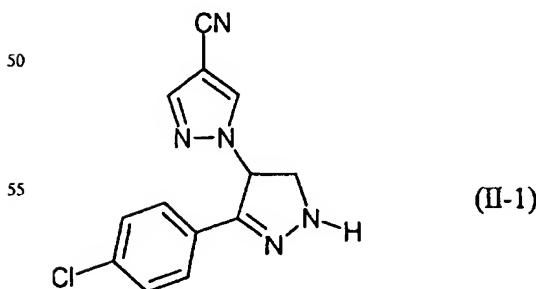


Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	logP (pH2)
3	CN	Cl	OCF ₃	H	3,91
4	CN	Cl	CF ₃	H	3,86
5	CN	Cl	SCF ₃	H	4,27
6	CN	Cl	OCF ₃	COOCH ₃	3,82
7	CN	Cl	OCF ₃	COOC ₂ H ₅	4,06
8	CN	Cl	OCF ₃	COOC ₄ H ₉ -t.	4,84
9	CN	Br	OCF ₃	H	4,00
10	CN	Br	SCF ₃	H	4,35
11	CN	Br	SO ₂ CF ₃	H	3,88
12	CN	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3,28
13	CN	I	OCF ₃	H	4,12
14	CN	I	SCF ₃	H	4,48
15	CN	SCF ₃	OCF ₃	H	4,39
16	CN	SCF ₃	SCF ₃	H	4,73
17	COOCH ₃	Cl	OCF ₃	H	3,95
18	CN	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3,78

Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	logP (pH2)
5 19	CON(CH ₃) ₂	Cl	OCF ₃	H	3,27
20	CONHCH ₃	Cl	OCF ₃	H	3,07
10 21	CONHCH ₃	Cl	SCF ₃	H	3,39
22	CONHCH ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3,00
15 23	CONH ₂	Cl	OCF ₃	H	2,94
24	CONH ₂	Cl	SCF ₃	H	3,24
15 25	CONH ₂	Cl	SO ₂ CF ₃	H	2,94
20 26	CON(CH ₃) ₂	Cl	SCF ₃	H	3,27
27	CON(CH ₃) ₂	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3,27
28	CN	Cl	Br	H	3,73
25 29	CN	Cl	CN	H	3,00
30 30	CN	Cl	I	H	3,90
31	COOCH ₃	Cl	SCF ₃	H	
30 32	COOCH ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	
33	COOC ₂ H ₅	Cl	OCF ₃	H	
35 34	COOCH ₃	Br	OCF ₃	H	
35 35	CSNH ₂	Cl	OCF ₃	H	
36	CN	Br	Br	H	
40 37	CN	Br	I	H	

45 Herstellung der Ausgangsprodukte der Formel (II)

Beispiel (II-1)



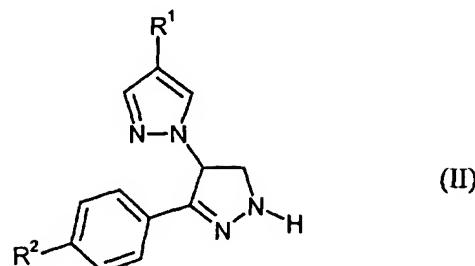
60 [0123] Zu einer Lösung von 5 g (0,02 Mol) 2-(4-Cyanpyrazol-1-yl)-4'-chloracetophenon (Bsp. V-1) in 50 ml Methylenechlorid gibt man bei Raumtemperatur 2,16 g (0,021 Mol) Bis-dimethylaminomethan und erhitzt die Mischung 18 Stunden unter Rückfluss. Dann destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und löst den Rückstand in 50 ml Ethanol. Nach Zugabe von 1,13 g (0,0226 Mol) Hydrazinhydrat wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 30°C gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit etwas kaltem Ethanol und mit Wasser nachgewaschen.

[0124] Man erhält 3,3 g (61% der Theorie) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol mit dem logP (pH2) = 2,11.

[0125] Analog Beispiel (II-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Ta-

Tabelle 2 angegebenen Verbindungen der Formel (II) erhalten:

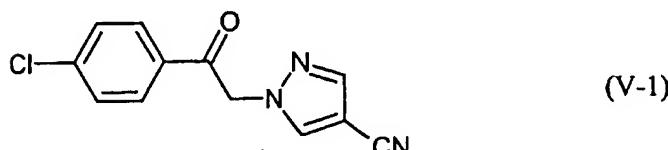
Tabelle 2



Bsp.Nr.	R ¹	R ²	logP (pH2)
II-2	CN	Br	2,20
II-3	CN	I	2,33
II-4	CN	SCF ₃	2,78
II-5	COOCH ₃	Cl	2,13
II-6	CON(CH ₃) ₂	Cl	1,54
II-7	CONHCH ₃	Cl	1,38
II-8	CONH ₂	Cl	1,28
II-9	COOC ₂ H ₅	Cl	
II-10	COOCH ₃	Br	
II-11	CSNH ₂	Cl	

Herstellung der Vorprodukte der Formel (V)

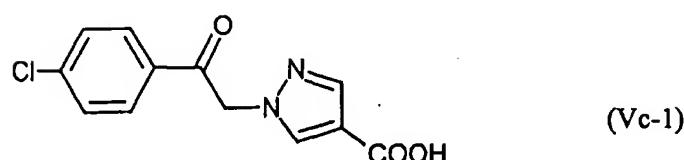
Beispiel (V-1)



[0126] Eine Mischung aus 9,3 g (0,04 Mol) 2-Brom-4'-chloracetophenon, 3,9 g (0,042 Mol) 4-Cyanpyrazol (Herstellung s. JP H59-196868), 6,1 g (0,044 Mol) Kaliumcarbonat und 50 ml Acetonitril wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man ca. 200 ml Wasser zum Reaktionsgemisch, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht es mit Wasser nach. Man erhält 9,5 g (97% der Theorie) 2-(4-Cyanpyrazol-1-yl)-4'-chloracetophenon mit dem logP (pH2) = 2,20.

Beispiel (V-2)

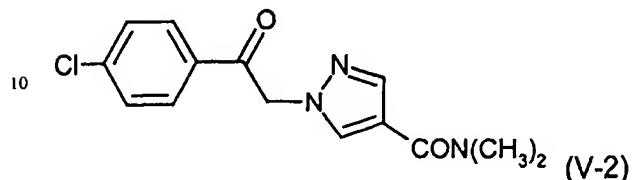
1. Stufe



[0127] Eine Mischung aus 15 g (0,061 Mol) 2-(4-Cyanpyrazol-1-yl)-4'-chloracetophenon, 50 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml Essigsäure wird 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit Wasser nach. Man erhält 14,4 g (89% der Theorie) 1-(4-Chlorphenacyl)-pyrazol-4-carbonsäure mit dem $\log P$ (pH2) = 1,67.

5

2. Stufe



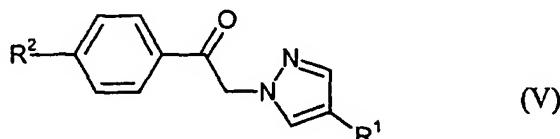
15 [0128] Zu einer Lösung von 7,9 g (0,03 Mol) 1-(4-Chlorphenacyl)-pyrazol-4-carbonsäure in 50 ml Methylenechlorid gibt man 2 bis 3 Tropfen Dimethylformamid und dann 6 g (0,05 Mol) Thionylchlorid. Die Mischung wird 3 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann im Vakuum eingedampft. Den Rückstand löst man in 30 ml Tetrahydrosuran und tropft diese Lösung in 30 ml Dimethylamin-Lösung (40% in Wasser). Man röhrt 2 Stunden bei Raumtemperatur nach und dampft dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Den Rückstand versetzt man mit 100 ml Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält 2,8 g (32% der Theorie) 1-(4-Chlorphenacyl)-pyrazol-4-carbonsäuredimethylamid mit dem $\log P$ (pH2) = 1,62.

20 [0129] Analog den Beispielen (V-1) und (V-2) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Verbindungen der Formel (V) erhalten:

25

Tabelle 3

30



35

Beisp.Nr.	R ¹	R ²	$\log P$ (pH2)
V-3	CN	Br	2,31
V-4	CN	I	2,47
V-5	CN	SCF ₃	2,91
V-6	COOCH ₃	Cl	2,20
V-7	CONHCH ₃	Cl	1,44
V-8	CONH ₂	Cl	1,33
V-9	COOC ₂ H ₅	Cl	
V-10	COOCH ₃	Br	
V-11	CSNH ₂	Cl	

40 [0130] Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen $\log P$ -Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

45 [0131] Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2,3 mit 0,1% wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril.

50 [0132] Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren $\log P$ -Werte bekannt sind (Bestimmung der $\log P$ -Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

55

DE 101 35 551 A 1

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Diabrotica-Test (Larven im Boden)

5

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpoliglykolether

[0133] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration. 10

[0134] Mit Erde gefüllte Töpfe werden mit der Wirkstoffzubereitung gegossen. Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 Maiskörner ausgelegt und nach 3 Tagen die Diabrotica balteata-Larven auf den behandelten Boden gesetzt. Die angegebene Konzentration bezieht sich auf Wirkstoffmenge pro Volumeneinheit im Boden (mg/l). 15

[0135] Nach der gewünschten Zeit werden die aufgelaufenen Maispflanzen gezählt und der Wirkungsgrad errechnet. Dabei bedeutet 100%, dass alle Maispflanzen aufgelaufen sind; 0% bedeutet, dass keine Maispflanzen aufgelaufen sind. 15

[0136] Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindung 5 der Herstellungsbeispiele nach 10 Tagen eine Abtötung von 100%. 20

Beispiel B

Heliothis virescens-Test

20

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpoliglykolether

25

[0137] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration. 25

[0138] Sojatriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Heliothis virescens-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind. 30

[0139] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. 30

[0140] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindungen 1, 3, 5 und 8 der Herstellungsbeispiele nach 6 Tagen eine Abtötung von 100%. 35

Beispiel C

Phaedon-Larven-Test

35

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

40

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpoliglykolether

[0141] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration. 45

[0142] Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind. 45

[0143] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden. 50

[0144] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindungen I, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 13 und 18 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100%. 50

Beispiel D

Plutella-Test

55

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpoliglykolether

60

[0145] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration. 60

[0146] Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind. 65

[0147] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. 65

[0148] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindungen 1, 3, 4, 5 und 8 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100%. 65

DE 101 35 551 A 1

Beispiel E

Spodoptera exigua-Test

5 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
[0149] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 [0150] Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
[0151] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.
[0152] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindungen 3, 15 4, 5 und 8 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100%.

Beispiel F

Spodoptera frugiperda-Test

20 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
[0153] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

25 [0154] Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
[0155] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

30 [0156] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm z. B. die Verbindungen 2, 4, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15 und 16 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100%.

Beispiel 6

Diabrotica balteata – Test (Larven im Boden)

Grenzkonzentrations-Test/Bodeninsekten – Behandlung transgener Pflanzen

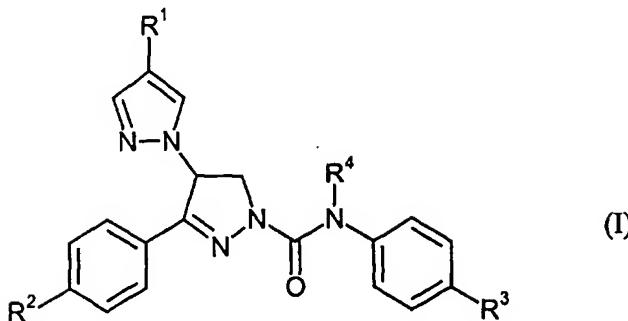
35 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
40 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
[0157] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
[0158] Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der 45 Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfen und lässt diese bei 20°C stehen.
[0159] Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen 50 bestimmt (1 Pflanze = 20% Wirkung).

Beispiel H

Heliothis virescens – Test (Behandlung transgener Pflanzen)

55 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
[0160] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
[0161] Sojatrieben (*Glycine max*) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe *Heliothis virescens* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
[0162] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

1. Pyrazolin-Derivate der Formel (I),



in welcher

R¹ für Cyano, Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Alkylaminocarbonyl oder Dialkylaminocarbonyl

steht,

R² für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht,

R³ für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht und

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder Alkoxy carbonyl steht.

2. Pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹ für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, C₁-C₄-Alkylamino carbonyl oder Di-C₁-C₄-Alkylamino carbonyl steht,

R² für Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht,

R³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht und

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy carbonyl steht.

3. Pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹ für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, C₁-C₂-Alkylamino carbonyl oder Di-C₁-C₂-Alkylamino carbonyl steht,

R² für Chlor, Brom, Iod, Cyano; C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Alkylsulfonyl sowie für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkylthio oder C₁-C₂-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom steht,

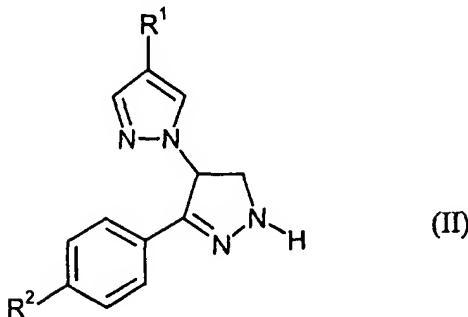
R³ für Chlor, Brom, Iod, Cyano; sowie für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkylthio, C₁-C₂-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₂-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom steht und

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy carbonyl steht.

4. Pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für Cyano steht.

5. Verfahren zum Herstellen von Pyrazolin-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Pyrazoline der Formel (II)



in welcher

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Isocyanaten der Formel (III)

65

DE 101 35 551 A 1

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, in einer ersten Stufe mit Bis-dialkylaminomethanen der Formel (VI)

(Alk)₂N-CH₂-N(Alk)₂ (VI)

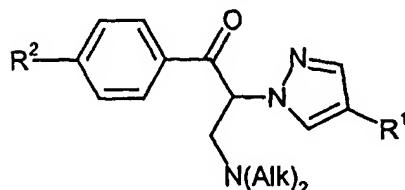
5

in welcher

Alk für C₁-C₄-Alkyl steht,

in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Halogenkohlenwasserstoffen) bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C, umsetzt und die dabei entstehenden Dialkylaminoalkylketone der Formel (VII)

10



15

in welcher

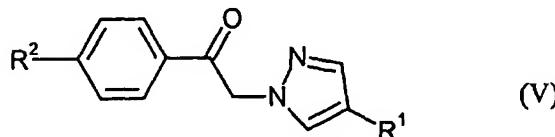
R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Alk die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls isoliert und in einer zweiten Stufe mit Hydrazin-(hydrat) in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Alkohole) bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 50°C, umsetzt.

25

12. Substituierte Acetophenone der Formel (V)



30

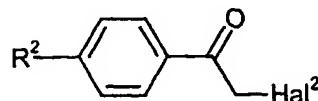
in welcher

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

13. Verfahren zum Herstellen von substituierten Acetophenonen der Formel (V) gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man

d) Halogenacetophenone der Formel (VIII)

35



40

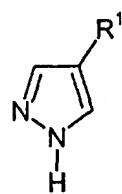
in welcher

R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

Hal² für Halogen steht,

mit Pyrazolen der Formel (IX)

45



50

in welcher

R¹ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat,

in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C umsetzt.

60

55

65

- Leerseite -